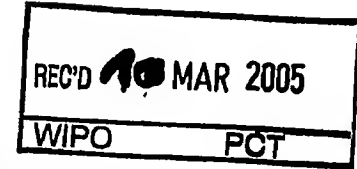


16.2.2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 2 月 2 0 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 4 3 9 2 5
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 4 3 9 2 5]

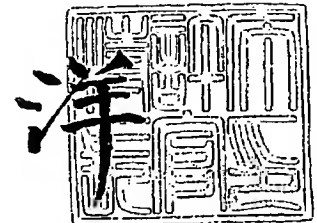
出 願 人 ダイセルポリマー株式会社
Applicant(s): ダイセル化学工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 5 年 1 月 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 1 1 9 6 4 7

【書類名】 特許願
【整理番号】 104DK003
【提出日】 平成16年 2月20日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08J 7/06
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府堺市鉄砲町1番地 ダイセルポリマー株式会社 堺開発センター内
【氏名】 田井 利弘
【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区新在家1239 ダイセル化学工業株式会社 総合研究所内
【氏名】 顧 蔚紅
【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区新在家1239 ダイセル化学工業株式会社 総合研究所内
【氏名】 泉谷 辰雄
【特許出願人】
【識別番号】 501041528
【氏名又は名称】 ダイセルポリマー株式会社
【特許出願人】
【識別番号】 000002901
【氏名又は名称】 ダイセル化学工業株式会社
【代理人】
【識別番号】 100087642
【弁理士】
【氏名又は名称】 古谷 聡
【電話番号】 03(3663)7808
【選任した代理人】
【識別番号】 100076680
【弁理士】
【氏名又は名称】 溝部 孝彦
【選任した代理人】
【識別番号】 100091845
【弁理士】
【氏名又は名称】 持田 信二
【選任した代理人】
【識別番号】 100098408
【弁理士】
【氏名又は名称】 義経 和昌
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 200747
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

(A) 23℃水中下、24hr後の吸水率 (ISO 62) が 0.6%以上であるマトリックス樹脂 10～90質量%と、(B) 23℃水中下、24hr後の吸水率 (ISO 62) が 0.6%未満である、スチレン系樹脂を除く樹脂 90～10質量%を含有する組成物からなる熱可塑性樹脂成形体の表面に金属メッキ層を有するメッキ樹脂成形体であり、熱可塑性樹脂成形体が重金属を含む酸によりエッチング処理されていないものであるメッキ樹脂成形体。

【請求項 2】

(A) 飽和吸水率が 0.6%以上であるマトリックス樹脂が、ポリアミド系樹脂、アクリル酸塩系樹脂、セルロース系樹脂、ポリビニールアルコール系樹脂、ポリエーテル系樹脂から選ばれるものであり、(B) 飽和吸水率が 0.6%未満である、スチレン系樹脂を除く樹脂が、ポリオレフィン系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリエステル系樹脂から選ばれるものである請求項 1 記載のメッキ樹脂成形体。

【請求項 3】

熱可塑性樹脂成形体が更に (C) 水 100g への溶解度 (25℃) が 300g 以下の水可溶性物質を含有する請求項 1 又は 2 記載のメッキ樹脂成形体。

【請求項 4】

熱可塑性樹脂成形体が更に (D) 界面活性剤及び／又は凝固剤を含有する請求項 1～3 のいずれかに記載のメッキ樹脂成形体。

【請求項 5】

界面活性剤が乳化重合に用いる乳化剤を含むものである請求項 4 記載のメッキ樹脂成形体。

【請求項 6】

熱可塑性樹脂成形体が更に (E) リン系化合物を含むものである請求項 1～5 のいずれかに記載のメッキ樹脂成形体。

【請求項 7】

熱可塑性樹脂成形体と金属メッキ層との密着強度 (JIS H 8630) の最高値が 10kPa 以上である請求項 1～6 のいずれかに記載のメッキ樹脂成形体。

【請求項 8】

自動車部品用途である請求項 1～7 のいずれかに記載のメッキ樹脂成形体。

【請求項 9】

請求項 1～8 のいずれかに記載のメッキ樹脂成形体の製造方法であり、
熱可塑性樹脂成形体の表面に金属メッキしてメッキ樹脂成形体を製造する方法であり、金属メッキ工程の前処理として、熱可塑性樹脂成形体を、重金属を含まない酸又は塩基で接触処理する工程を含み、重金属を含む酸によるエッチング工程を含まないメッキ樹脂成形体の製造方法。

【請求項 10】

熱可塑性樹脂成形体を脱脂処理する工程、重金属を含まない酸又は塩基で接触処理する工程、及びメッキ工程とを具備しており、重金属を含む酸によるエッチング工程を含まない請求項 9 記載のメッキ樹脂成形体の製造方法。

【請求項 11】

熱可塑性樹脂成形体を脱脂処理する工程、重金属を含まない酸又は塩基で接触処理する工程、触媒付与液で処理する工程、及びメッキ工程とを具備しており、重金属を含む酸によるエッチング工程を含まない請求項 9 記載のメッキ樹脂成形体の製造方法。

【請求項 12】

重金属を含まない酸又は塩基で接触処理する工程における酸又は塩基の濃度が 4 規定未満である請求項 9～11 のいずれかに記載のメッキ樹脂成形体の製造方法。

【請求項 13】

重金属を含まない酸又は塩基で接触処理する工程が、熱可塑性樹脂成形体を、重金属を

含まない酸又は塩基中に浸漬する工程である請求項 9～12 のいずれかに記載のメッキ樹脂成形体の製造方法。

【請求項 14】

重金属を含まない酸又は塩基で接触処理する工程が、熱可塑性樹脂成形体を、液温度 10～80℃の重金属を含まない酸又は塩基中に 20～0.5 分間浸漬する工程である請求項 9～13 のいずれかに記載のメッキ樹脂成形体の製造方法。

【請求項 15】

重金属を含まない酸が、塩酸、リン酸、硫酸及び有機酸から選ばれるものである請求項 9～14 のいずれかに記載のメッキ樹脂成形体の製造方法。

【請求項 16】

重金属を含まない塩基が、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物から選ばれるものである請求項 9～15 のいずれかに記載のメッキ樹脂成形体の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】メッキ樹脂成形体

【技術分野】

【0001】

本発明は、メッキ強度が高いメッキ樹脂成形体、及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

自動車を軽量化する目的から、自動車部品としてABS樹脂やポリアミド樹脂等の樹脂成形体を使用されており、この樹脂成形体に高級感や美感を付与するため、銅、ニッケル等のメッキが施されている。

【0003】

従来、ABS樹脂等の成形体にメッキを施す場合、樹脂成形体とメッキ層との密着強度を高めるため、脱脂工程の後に樹脂成形体を粗面化するエッチング工程が必須である。例えば、ABS樹脂成形体やポリプロピレン成形体をメッキする場合、脱脂処理の後に、クロム酸浴（三酸化クロム及び硫酸の混液）を用い、65～70℃、10～15分でエッチング処理する必要がある、廃水には有毒な6価のクロム酸イオンが含まれる。このため、6価のクロム酸イオンを3価のイオンに還元した後に中和沈殿させる処理が必須となる。

【0004】

このように現場での作業時の安全性や廃水による環境への影響を考慮すると、クロム浴を使用したエッチング処理をしないことが望ましいが、その場合には、ABS樹脂等から得られる成形体へのメッキ層の密着強度を高めることができないという問題がある。

【0005】

特許文献1、2の発明は、このような従来技術の問題を解決し、クロム浴を使用したエッチング処理を不要としたにも拘わらず、高い密着強度を有する金属メッキ層を有するメッキ樹脂成形体を得られたものである。

【特許文献1】特開2003-82138号公報

【特許文献2】特開2003-166067号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

特許文献1、2では、ポリアミドとABS樹脂等のスチレン系樹脂とからなる樹脂成形体、又はポリプロピレンからなる樹脂成形体の表面が金属メッキされたメッキ樹脂成形体に関する発明が開示されている。

【0007】

本発明は、ポリアミドとスチレン系樹脂以外の熱可塑性樹脂との組み合わせからなる樹脂成形体に対して適用した場合においても、樹脂成形体とメッキ層の密着強度が高く、外観も美しいメッキ樹脂成形体を提供することを一つの課題とする。

【0008】

また本発明は、クロム酸等によるエッチング処理を不要とすることができる、前記のメッキ樹脂成形体の製造方法を提供することを他の課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、特許文献1、2に開示された発明について更に研究を重ねる過程において、熱可塑性樹脂成形体の表面に強固な金属メッキが形成されるメカニズム、即ち、熱可塑性樹脂成形体に含まれる樹脂の吸水率が強固な金属メッキの形成に関与していることを突き止め、この新たに見出したメカニズムに基づいて研究した結果、熱可塑性樹脂の新たな組み合わせを見出し、より広い技術分野への適用ができるようにしたものである。

【0010】

本発明は、課題の解決手段として、(A) 23℃水中下、24hr後の吸水率（ISO 62）が0.6%以上であるマトリックス樹脂10～90質量%と、(B) 23℃水中下、

24 hr後の吸水率 (ISO 62) が0.6%未満である、スチレン系樹脂を除く樹脂90~10質量%を含有する組成物からなる熱可塑性樹脂成形体の表面に金属メッキ層を有するメッキ樹脂成形体であり、熱可塑性樹脂成形体が重金属を含む酸によりエッチング処理されていないものであるメッキ樹脂成形体を提供する。

【0011】

本発明は、他の課題の解決手段として、上記のメッキ樹脂成形体の製造方法であり、熱可塑性樹脂成形体の表面に金属メッキしてメッキ樹脂成形体を製造する方法であり、金属メッキ工程の前処理として、熱可塑性樹脂成形体を、重金属を含まない酸又は塩基で接触処理する工程を含み、重金属を含む酸によるエッチング工程を含まないメッキ樹脂成形体の製造方法を提供する。

【発明の効果】

【0012】

本発明のメッキ樹脂成形体は、熱可塑性樹脂成形体と金属メッキ層との密着強度が高く、外観も美しい。本発明の製造方法は、従来のメッキ法と比べると、クロム酸、過マンガン酸カリウム等の重金属を含む酸処理をせず、かつ緩和な条件の処理により、前記したメッキ樹脂成形体を得られる点で優れている。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下、本発明のメッキ樹脂成形体の製造方法を説明し、合わせてメッキ樹脂成形体についても説明する。本発明のメッキ樹脂成形体の製造方法は、金属メッキ工程の前処理として、熱可塑性樹脂成形体を、重金属を含まない酸又は塩基で接触処理する工程（以下「酸等による接触処理工程」と称する。）を含み、重金属を含む酸によるエッチング工程を含まないものであれば特に制限されるものではなく、下記処理工程の一部削除、及び公知の他のメッキ工程の追加ができる。

【0014】

【熱可塑性樹脂成形体の作製】

熱可塑性樹脂成形体は、(A)、(B)成分、更に必要に応じて含有される他の成分を含む組成物を成形してなるものである。

【0015】

(A)成分のマトリックス樹脂は、吸水率が0.6%以上のものであり、0.6~11%のものが好ましく、0.6~5%のものがより好ましく、0.6~2.5%のものが更に好ましい。

【0016】

(A)成分のマトリックス樹脂としては、上記飽和吸水率を満たすポリアミド系樹脂、アクリル酸塩系樹脂、セルロース系樹脂、ビニールアルコール系樹脂、ポリエーテル系樹脂等が好ましく、ポリアミド系樹脂、ポリエーテル系樹脂がより好ましく、ポリアミド系樹脂がもっとも好ましい。

【0017】

ポリアミド系樹脂は、ジアミンとジカルボン酸とから形成されるポリアミド樹脂及びそれらの共重合体である。例えば、ナイロン66、ポリヘキサメチレンセバカミド（ナイロン6・10）、ポリヘキサメチレンドデカナミド（ナイロン6・12）、ポリドデカメチレンドデカナミド（ナイロン1212）、ポリメタキシリレンアジパミド（ナイロンMXD6）、ポリテトラメチレンアジパミド（ナイロン46）及びこれらの混合物や共重合体；ナイロン6/66、6T成分が50モル%以下であるナイロン66/6T（6T：ポリヘキサメチレンテレフタラミド）、6I成分が50モル%以下であるナイロン66/6I（6I：ポリヘキサメチレンイソフタラミド）、ナイロン6T/6I/66、ナイロン6T/6I/610等の共重合体；ポリヘキサメチレンテレフタルアミド（ナイロン6T）、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド（ナイロン6I）、ポリ（2-メチルペンタメチレン）テレフタルアミド（ナイロンM5T）、ポリ（2-メチルペンタメチレン）イソフタルアミド（ナイロンM5I）、ナイロン6T/6I、ナイロン6T/M5T等の共重合

体が挙げられ、そのほかアモルファスナイロンのような共重合ナイロンでもよく、アモルファスナイロンとしてはテレフタル酸とトリメチルヘキサメチレンジアミンの重縮合物等を挙げることができる。

【0018】

更に、環状ラクタムの開環重合物、アミノカルボン酸の重縮合物及びこれらの成分からなる共重合体、具体的には、ナイロン6、ポリ- ω -ウンデカナミド（ナイロン11）、ポリ- ω -ドデカナミド（ナイロン12）等の脂肪族ポリアミド樹脂及びこれらの共重合体、ジアミン、ジカルボン酸とからなるポリアミドとの共重合体、具体的にはナイロン6 T/6、ナイロン6 T/11、ナイロン6 T/12、ナイロン6 T/6 I/12、ナイロン6 T/6 I/6 I/12等及びこれらの混合物を挙げることができる。

【0019】

ポリアミド系樹脂としては、上記の中でもPA（ナイロン）6、PA（ナイロン）66、PA（ナイロン）6/66が好ましい。

【0020】

(B)成分は、スチレン系樹脂を除く、吸水率が0.6%未満のものであり、0.4%以下のものが更に好ましい。スチレン系樹脂とは、スチレン及び α 置換、核置換スチレン等のスチレン誘導体に由来する構成単位を10質量%以上含むポリマーを意味する。

【0021】

(B)成分としては、上記飽和吸水率を満たすオレフィン系樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂（PPE）、ポリフェニレンスルホン樹脂（PPS）、ポリスルホン樹脂、アクリル系樹脂（但し、アクリル酸塩系樹脂を除く）、又はこれらのアロイが好ましい。

【0022】

オレフィン系樹脂は、炭素数2～8のモノオレフィンを主たる単量体成分とする重合体であり、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレンランダム共重合体、エチレン-プロピレンブロック共重合体、ポリメチルペンテン、ポリブテン-1、これらの変性物等から選ばれる1種以上を挙げることができ、これらの中でもポリプロピレン、酸変性ポリプロピレンが好ましい。

【0023】

ポリフェニレンエーテル樹脂は、本発明で利用できるポリフェニレンエーテルの具体例としては、ポリ(2,3-ジメチル-6-エチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-クロロメチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-ヒドロキシエチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-n-ブチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-エチル-6-イソプロピル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-エチル-6-n-プロピル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,3,6-トリメチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-(4'-メチルフェニル)-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-プロモ-6-フェニル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-フェニル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-フェニル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-クロロ-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-クロロ-6-エチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-クロロ-6-プロモ-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジ-n-プロピル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-イソプロピル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-クロロ-6-メチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジプロモ-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジクロロ-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジエチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)等が挙げられる。これらのうち特に好ましくは、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)が用いられる。

【0024】

(A)成分及び(B)成分は、乳化重合法、塊状重合法、懸濁重合法又はこれらを組み合わせた公知の重合法を適用して製造したものを用いることができる。

【0025】

組成物中の(A)成分と(B)成分の含有割合は、(A)成分が10～90質量%、好

ましくは20～80質量%、より好ましくは30～70質量%であり、(B)成分はそれぞれの残部割合(合計で100質量%)である。

【0026】

(C)成分の水可溶性物質は、水100gへの溶解度(25℃)が300g以下のものであり、好ましくは溶解度が100g以下のもの、より好ましくは10g以下のものである。熱可塑性樹脂成形体中に(C)成分が含有されることにより、金属メッキ層の密着強度が高められる。

【0027】

(C)成分としては、上記溶解度を満たす、デンプン、デキストリン、プルラン、ヒアルロン酸、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース又はこれらの塩等の多糖類；プロピレングリコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、グリセリン等の多価アルコール；ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリマレイン酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキシド、アクリル酸-無水マレイン酸コポリマー、無水マレイン酸-ジイソブチレンコポリマー、無水マレイン酸-酢酸ビニルコポリマー、ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物及びこれらの塩等を挙げることができる。これらの中でも、ペンタエリスリトール(溶解度7.2g/100g)、ジペンタエリスリトール(溶解度0.1g以下/100g)が好ましい。

【0028】

組成物中の(C)成分の含有割合は、(A)成分及び(B)成分の合計100質量部に対して0.01～50質量部が好ましく、0.01～30質量部がより好ましく、0.01～15質量部が更に好ましい。

【0029】

(D)成分は、界面活性剤及び/又は凝固剤である。界面活性剤は、(A)成分及び(B)成分の製造時に乳化重合を適用した場合に用いる界面活性剤(乳化剤)が樹脂中に残存しているものでもよいし、塊状重合等の乳化剤を使用しない製造法を適用した場合には、別途(A)及び(B)成分中に添加したものでもよい。熱可塑性樹脂成形体中に(D)成分が含有されることにより、金属メッキ層の密着強度が高められる。

【0030】

界面活性剤、凝固剤は、樹脂の乳化重合で使用するもののほか、乳化重合で使用するものの以外のものでよく、界面活性剤は、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、両性界面活性剤が好ましい。

【0031】

界面活性剤としては、脂肪酸塩、ロジン酸塩、アルキル硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、スルホコハク酸ジエステル塩、 α -オレフィン硫酸エステル塩、 α -オレフィンスルホン酸塩等のアニオン界面活性剤；モノもしくはジアルキルアミン又はそのポリオキシエチレン付加物、モノ又はジ長鎖アルキル第4級アンモニウム塩等のカチオン界面活性剤；アルキルグルコシド、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、蔗糖脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンプロピレンブロックコポリマー、脂肪酸モノグリセリド、アミノオキシド等のノニオン界面活性剤；カルボベタイン、スルホベタイン、ヒドロキシスルホベタイン等の両性界面活性剤を挙げることができる。

【0032】

組成物中の(D)成分の含有割合は、(A)成分及び(B)成分の合計100質量部に対して0.01～10質量部が好ましく、0.01～5質量部がより好ましく、0.01～2質量部が更に好ましい。

【0033】

(E)成分のリン系化合物としては、下記のものから選ばれる1種又は2種以上用いることができる。熱可塑性樹脂成形体中に(E)成分が含有されることにより、金属メッキ層の密着強度が高められる。

【0034】

トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、トリス(イソプロピルフェニル)ホスフェート、トリス(o-又はp-フェニルフェニル)ホスフェート、トリナフチルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェート、ジフェニル(2-エチルヘキシル)ホスフェート、ジ(イソプロピルフェニル)フェニルホスフェート、o-フェニルフェニルジクレジルホスフェート、トリス(2,6-ジメチルフェニル)ホスフェート、テトラフェニル-m-フェニレンジホスフェート、テトラフェニル-p-フェニレンジホスフェート、フェニルレゾルシン・ポリホスフェート、ビスフェノールA-ビス(ジフェニルホスフェート)、ビスフェノールA・ポリフェニルホスフェート、ジピロカテコールハイポジホスフェート等の縮合系リン酸エステル。

【0035】

ジフェニル(2-エチルヘキシル)ホスフェート、ジフェニル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート、ジフェニルネオペンチルホスフェート、ペンタエリスリトールジフェニルジホスフェート、エチルピロカテコールホスフェート等の正リン酸エステル等の脂肪酸・芳香族リン酸エステル。

【0036】

ポリリン酸メラミン、トリポリリン酸、ピロリン酸、オルソリン酸、ヘキサメタリン酸等のアルカリ金属塩、フィチン酸等のリン酸系化合物又はこれらのアルカリ金属塩もしくはアルカノールアミン塩等。

【0037】

更に、上記以外のリン系化合物として、公知の樹脂用の難燃剤及び酸化防止剤として使用されているリン系化合物を用いることができる。

【0038】

組成物中の(E)成分の含有割合は、(A)成分及び(B)成分の合計100質量部に対して0.1~30質量部が好ましく、0.1~20質量部がより好ましく、0.1~10質量部が更に好ましい。

【0039】

組成物中には、本発明の課題を解決できる範囲内で、(A)及び(B)成分、(C)~(E)成分に加えて、熱可塑性樹脂に配合する公知の添加剤、例えば(A)及び(B)成分の相溶化剤、(A)成分と(B)成分の共重合体、を含有させることができる。

【0040】

熱可塑性樹脂成形体は、(A)~(E)成分等を含む組成物を用い、射出成形、押出成形等の公知の方法により、用途に適した所望形状に成形して得ることができる。

【0041】

〔脱脂処理〕

熱可塑性樹脂成形体に対して脱脂処理する。脱脂処理は、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム等のアルカリ又は硫酸、炭酸等の酸を含有する界面活性剤水溶液により行う。本発明では、この脱脂処理後に他の工程に移行することができ、メッキ層の密着強度を高めるための粗面化処理となるクロム酸、過マンガン酸カリウム等の重金属(本発明ではクロム、マンガン等)を含む酸によるエッチングエッチング工程は不要である。

【0042】

〔酸等による接触処理工程〕

次に、脱脂処理後の熱可塑性樹脂成形体に対して酸等による接触処理をする。この工程で用いる重金属を含まない酸又は塩基は、低濃度のものが好ましく、好ましくは4.0規

定未満であり、より好ましくは3.5規定以下であり、更に好ましくは3.0規定以下である。

【0043】

この工程の処理は、例えば、熱可塑性樹脂成形体を、重金属を含まない酸又は塩基中に浸漬する方法を適用でき、液温度10～80℃の重金属を含まない酸又は塩基中に20～0.5分間浸漬する方法を適用できる。

【0044】

重金属を含まない酸は、塩酸、リン酸、硫酸のほか、酢酸、クエン酸、ギ酸等の有機酸から選ばれるもの等を用いることができる。重金属を含まない塩基は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等のアルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物から選ばれるもの等を用いることができる。

【0045】

〔他の工程〕

酸等による接触処理工程の後、例えば、水洗工程、触媒付与液で処理する工程、水洗工程、活性化液で処理する工程（活性化工程）及び水洗工程を行うことができる。なお、触媒付与液で処理する工程と活性化液で処理する工程は、同時に行うことができる。

【0046】

触媒付与液による処理は、例えば、塩化錫（ $20 \sim 40 \text{ g l}^{-1}$ ）の35%塩酸溶液（ $10 \sim 20 \text{ mg l}^{-1}$ ）中、室温で1～5分程度浸漬する。活性化液による処理は、塩化パラジウム（ $0.1 \sim 0.3 \text{ g l}^{-1}$ ）の35%塩酸溶液（ $3 \sim 5 \text{ mg l}^{-1}$ ）中、室温で1～2分浸漬する。

【0047】

その後、必要に応じて1回又は2回以上の無電解メッキ工程を行う。メッキ浴は、ニッケル、銅、コバルト、ニッケル-コバルト合金、金等と、ホルマリン、次亜リン酸塩等の還元剤を含むものを用いることができる。メッキ浴のpHや温度は、使用するメッキ浴の種類に応じて選択する。

【0048】

無電解メッキ後に更にメッキ処理をする場合、酸又はアルカリによる活性化処理の後、銅等による電気メッキ工程を付加することもできる。

【0049】

本発明の製造方法を適用することにより、熱可塑性樹脂成形体と金属メッキ層との密着強度が高いものを得ることができ、JIS H8630による密着強度が、好ましくは最高値が10kPa以上、より好ましくは最高値が50kPa以上、更に好ましくは最高値が100kPa以上、特に好ましくは最高値が150kPa以上のものを得ることができる。

【0050】

本発明のメッキ樹脂成形体において、熱可塑性樹脂成形体と金属メッキ層との密着強度が高くなることのメカニズムの一つは、本願出願時では以下のとおりであると推定される。

【0051】

メッキ処理前の熱可塑性樹脂成形体は、(A)成分が海、(B)成分が島である「海島構造」を形成している。(C)成分が含有されるときは、(B)成分が凝集され、より大きなドメインが形成された海島構造となる。一方、(C)成分が含有されないときは、(B)成分が微分散した海島構造となる。

【0052】

このような「海島構造」の熱可塑性樹脂成形体に対して、酸等による接触処理をした際、成形体表層の(A)成分のマトリックス樹脂相が膨潤して膨潤層が形成される。そして、この膨潤層に触媒成分が浸透して行き、この触媒成分を核として、メッキ金属が核に付着・成長して、ネットワーク状の立体構造を形成する。このようにして膨潤層内部からメッキが成長して行く結果、成形体表面に高い密着強度を有する金属メッキ層が形成される。

ものと考えられる。この過程において、(B)成分の樹脂相は膨潤層を保持するように作用するものと考えられ、(B)成分を含まず、(A)成分のみを含む成形体では、高い密着強度の金属メッキ層は形成されない。

【0053】

従来、メッキ層の密着強度を高めるためには、高濃度の酸又は塩基を用いたエッチング処理により、樹脂成形体の表面を粗くすることが望ましいとされていたものであるが、本発明では、低濃度の酸又は塩基による接触処理工程を付加することにより、粗面化処理することなく、金属メッキ層の密着強度を高めることができるものであり、作業時の安全性も高められ、廃液処理も容易になるという効果も合わせて得ることができる。

【0054】

本発明の製造方法を適用して得られるメッキ樹脂成形体は、各種用途に適用することができるが、特にバンパー、エンブレム、ホイールキャップ、内装部品、外装部品等の自動車部品用途として適している。

【実施例】

【0055】

(1) メッキ層の密着性試験

以下の実施例及び比較例で得られたメッキ樹脂成形体を用い、JIS H8630 附属書 6 に記載された密着試験方法により、熱可塑性樹脂成形体と金属メッキ層との密着強度 (kPa; 最高値) を測定した。

【0056】

(2) 熱可塑性樹脂成形体

表 1 に示す成分からなる各組成物を射出成形 (シリンダー温度 240℃、金型温度 60℃) して得た、100×50×3 mm の試験片を用いた。各成分の詳細は下記のとおりである。

【0057】

(A) 成分

A-1: ポリアミド 6, 宇部興産株式会社製 UBE ナイロン 6 1013B, 吸水率 1.8%

A-2: ポリアミド 66, 宇部興産株式会社製 UBE ナイロン 66 2020B, 吸水率 1.3%

A-3: 6-66 共重合ポリアミド 宇部興産株式会社製 UBE ナイロン 5013B, 吸水率 2.0%

A-4 (比較成分): ポリアミド 12, 宇部興産株式会社製 UBE ナイロン 12 3024U, 吸水率 0.25%

(B) 成分

B-1: ポリフェニレンエーテル樹脂, 固有粘度が 0.40 (30℃、クロロホルム中) であるポリ (2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン) エーテル, 吸水率 0.07%

B-2: ポリプロピレン樹脂, サンアロマー社製 PMB60A, 吸水率 0.01% 以下

B-3: オレフィンコーポリマー, 三井化学株式会社製 MH7010, 吸水率 0.05%

B-4: ポリエステル樹脂, 三菱レーヨン ダイアナイト MA-521H, 吸水率 0.16%

(C) 成分

C-1: ジペンタエリスリトール (広栄化学工業社製)

(D) 成分

D-1: α オレインスルホン酸塩 (リポラン PB-800: ライオン (株) 製)

(E) 成分

E-1: トリフェニルホスフェート (大八化学工業株式会社製)

実施例 1~11

表 1 に示す成分からなる熱可塑性樹脂成形体を用い、以下の工程により、メッキ樹脂成形体を得た。メッキ層の密着性を表 1 に示す。

【0058】

(i) 脱脂工程: 試験片を、エースクリン A-220 (奥野製薬工業 (株) 製) 50 g / L 水溶液 (液温 40℃) に 20 分浸漬した。

【0059】

(ii) 酸による接触処理工程: 1.0規定の塩酸100ml (液温40℃) 中に5分間浸漬した。

【0060】

(iii) 触媒付与工程: 35質量%塩酸150ml/Lと、キャタリストC (奥野製薬工業(株)製) 40ml/L水溶液との混合水溶液 (液温25℃) 中に3分間浸漬した。

【0061】

(iv) 第1活性化工程: 試験片を、98質量%硫酸100ml/L水溶液 (液温40℃) 中に3分間浸漬した。

【0062】

(v) 第2活性化工程: 試験片を、水酸化ナトリウム15g/L水溶液 (液温40℃) 中に2分間浸漬した。

【0063】

(vi) ニッケルの無電解メッキ工程: 試験片を、化学ニッケルHR-TA (奥野製薬工業(株)製) 150ml/Lと、化学ニッケルHR-TB (奥野製薬工業(株)製) 150ml/Lの混合水溶液 (液温40℃) に5分間浸漬した。

【0064】

(vii) 酸活性化工程: 試験片を、トップサン (奥野製薬工業(株)製) 100g/L水溶液 (液温25℃) に1分間浸漬した。

【0065】

(viii) 銅の電気メッキ工程: 試験片を、下記組成のメッキ浴 (液温25℃) に浸漬して、120分間電気メッキを行った。

【0066】

(メッキ浴の組成)

硫酸銅 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 200g/L

硫酸 (98%) 50g/L

塩素イオン (Cl^-) 5ml/L、

トッブルチナ2000MU (奥野製薬工業(株)製) 5ml/L

トッブルチナ2000A (奥野製薬工業(株)製) 0.5ml/L

比較例1~7

表1に示す成分からなる熱可塑性樹脂成形体を用い、実施例1と同様にして、メッキ樹脂成形体を得た。メッキ層の密着性を表1に示す。

【0067】

【表1】

	実 施 例											比 較 例						
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3	4	5	6	7
(A)	A-1 (吸水率1.8%)	60		60	60	60	60	60	60	60	60							
	A-2 (吸水率1.3%)		60															
	A-3 (吸水率2.0%)			60								60	60	60	60			
	A-4 (吸水率0.25%)											40	40			100		
(B)	B-1 (吸水率0.07%)	40	40	40			40	40	40	40	40	40	40				100	
	B-2 (吸水率0.01%以下)				40									40				
	B-2 (吸水率0.05%)				40										40			
	B-4 (吸水率0.16%)					40									40			100
(C)	C-1						2	2	2									
(D)	D-1							10	10	10	10							
(E)	E-1								2		2							
密着強度 (kPa)		82	55	45	52	45	30	120	130	140	90	100	メッキ不 可	メッキ不 可	メッキ不 可	メッキ不 可	メッキ不 可	メッキ不 可

(A) 及び (B) は合計100質量%、(C) ~ (E) は (A) 及び (B) の合計100質量部に対する質量部表示。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 メッキ層の密着強度が高いメッキ樹脂成形体の提供。

【解決手段】 (A) 23℃水中下、24hr後の吸水率 (ISO 62) が0.6%以上であるマトリックス樹脂10～90質量%と、(B) 23℃水中下、24hr後の吸水率 (ISO 62) が0.6%未満である、スチレン系樹脂を除く樹脂90～10質量%を含有する組成物からなる熱可塑性樹脂成形体の表面に金属メッキ層を有するメッキ樹脂成形体であり、熱可塑性樹脂成形体が重金属を含む酸によりエッチング処理されていないものであるメッキ樹脂成形体。

【選択図】 なし

特願 2004-043925

出願人履歴情報

識別番号

[501041528]

1. 変更年月日 2001年 1月30日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都千代田区霞が関3-2-5 霞が関ビル16階
氏 名 ダイセルポリマー株式会社
2. 変更年月日 2004年 5月11日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都港区港南2丁目18番1号
氏 名 ダイセルポリマー株式会社

特願 2004-043925

出願人履歴情報

識別番号

[000002901]

1. 変更年月日

1990年 8月28日

[変更理由]

新規登録

住所

大阪府堺市鉄砲町1番地

氏名

ダイセル化学工業株式会社